

Original document

ω)

ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Publication number: JP9147862

Publication date: 1997-06-06

Inventor: UENAE KEIICHIRO

Applicant: HITACHI MAXELL

Classification:

- international: *C01B31/04; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/58; C01B31/04; H01M4/02; H01M10/40*

- european:

Application number: JP19950328413 19951122

Priority number(s): JP19950328413 19951122

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9147862

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electrolyte secondary battery in which charging and discharging characteristics are excellent by improving carbon used as negative electrode active material. **SOLUTION:** In an organic electrolyte secondary battery using transition metal containing lithium chalcogenide as positive electrode active material, the mixture of scale-like graphitized carbon whose aspect ratio is three or more and ball-like carbon whose aspect ratio is one or more and less than two are used. As to the mixing ratio of the scale-like graphitized carbon whose aspect ratio is three or more and the ball-like carbon whose aspect ratio is one or more and less than two, it is desirable to be 70:30 to 95:5 in a weight ratio.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-147862

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 B 31/04	1 0 1		C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-328413

(22) 出願日 平成7年(1995)11月22日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 植苗 圭一郎

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

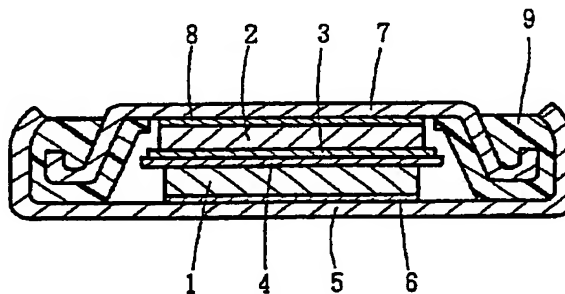
(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質として用いるカーボンを改良して、充放電特性が優れた有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属カルコゲナイドを正極活物質とする有機電解液二次電池において、負極活物質として、アスペクト比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンとアスペクト比が1以上2以下の球状カーボンとの混合物を用いる。上記アスペクト比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンとアスペクト比が1以上2以下のカーボンとの混合比としては、重量比で70:30～95:5であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有遷移金属カルコゲナイドを正極活物質とする正極、負極および有機電解液を有する有機電解液二次電池において、負極活物質が、アスペクト比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンとアスペクト比が1以上2以下の球状カーボンとの混合物からなることを特徴とする有機電解液二次電池。

【請求項2】 アスペクト比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンとアスペクト比が1以上2以下の球状カーボンとの混合比が重量比で70:30~95:5であることを特徴とする請求項1記載の有機電解液二次電池。

【請求項3】 鱗片状黒鉛化カーボンの層間距離 d_{002} が3.38Å以下で、c軸方向の結晶子サイズ L_c が400Å以上であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液二次電池に係わり、さらに詳しくは、その負極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム含有遷移金属カルコゲナイドを正極活物質とする有機電解液二次電池では、負極活物質として一般にカーボンが用いられている。このカーボンは層状構造をしており、その層間をリチウムがインターカレートすることによって充電される。この層状構造については原料を熱処理することによって制御でき、たとえばカーボン作製過程において熱処理温度が高い場合には、層間距離 d_{002} が狭くなり、現存する最高の結晶性を有する天然黒鉛では層間距離 d_{002} が3.35Å(0.335nm)近くなり、c軸方向の結晶子サイズ L_c は大きくなり1000Å以上にもなる。また、原料に比較的多くのベンゼン環を含んでいる場合と、たとえば炭素の一次結合が多い原料とでは、同じ熱処理温度でも、異なった層間距離 d_{002} とc軸方向の結晶子サイズ L_c を持つことになる。

【0003】ところで、これらのカーボンを負極活物質として用い、たとえば $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ などのリチウム含有遷移金属カルコゲナイドを正極活物質として用いた有機電解液二次電池では、黒鉛化が進んだカーボン、すなわち、層間距離 d_{002} が小さく、c軸方向の結晶子サイズ L_c が大きいカーボンを負極活物質として用いた方が高い充放電容量を得ることができ、理論的にはC、Li、つまり372mAh/gの充放電容量を得ることができることになっている。

【0004】これらのカーボンを用いて負極を作製する場合、通常、これらのカーボンは粉末状態にしてバインダーと混合し、要すれば、スラリー状にして、塗布、乾燥する工程を経て、それを集電体に担持させることにより、負極を作製している。

【0005】そして、そのカーボンを粉末化する方法としては、①あらかじめバルク状の炭素材料を2000℃以上の高温に加熱して黒鉛化カーボンを作製し、後にそれを粉砕する方法、②あらかじめ球状のビッチを用意し、それを加熱する方法、③炭素繊維を加熱する方法、の3種類が一般に採用されており、得られるカーボン粉末は、それぞれ鱗片状、球状、繊維状と、形状が異なっている。

【0006】これらの中で、特に鱗片状黒鉛化カーボンは、製造工程でのエネルギー投資などの点から最も低価格にできる。しかし、電池用の負極としての性能は単位体積当たりの充放電容量が大きいことが要求されるので、単位体積当たりの充放電容量を大きくするため、上記鱗片状黒鉛化カーボンを用いた負極を圧縮すると、他の2種類の形状のカーボンを用いた場合に比べて、急激に充放電容量が低下するという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような鱗片状黒鉛化カーボンを負極活物質として用いた場合の問題点を解決し、鱗片状黒鉛化カーボンを負極活物質として用いる有機電解液二次電池において充放電特性を向上させ、充放電特性の優れた有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、アスペクト比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンとアスペクト比が1以上2以下の球状カーボンとの混合比を負極活物質として用いることによって、上記目的を達成したものである。

【0009】以下、これを詳細に説明すると、本発明者は、まず、鱗片状黒鉛化カーボンが圧縮されることによって容量が低下するのは、次の理由によるものと推定した。たとえば、球状カーボンを圧縮した場合も負極内でのカーボン粒子間のすき間(以下、単に「すき間」という)が減少するが、球と球とのすき間は、この球が形状破壊を起こさない限り、小さくはならず、一定の空間が確保される。通常、負極の厚み方向において直接負極表面で電解液に接していない内部粒子も充放電できるのは、負極内部の上記すき間に電解液が保持されているからであって、負極内部のすき間が負極の充放電特性に大きな影響を及ぼすことは明らかである。つまり、球状のカーボンや繊維状のカーボンでは、かなり高圧で圧縮しても、そのようなすき間が確保されるので急激な容量低下が生じない。

【0010】これに対して、鱗片状黒鉛化カーボン、特にアスペクト比が3以上、すなわち、粒子の長軸方向の長さ短軸方向の長さとの比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンでは、圧縮により粒子が重なり合うようにして揃うため、すき間がほとんどなくなったり、すき間が粒子で密閉されてしまい、そのため、電解液がすみやかに負極内部に浸透することができず、その結果、負極を構成

する活物質の一部しか充放電反応に寄与できず、充放電容量が低くなる。

【0011】ただし、鱗片状黒鉛化カーボンでも、多少の充放電容量が得られるのは、充放電過程において、鱗片状黒鉛化カーボン粒子が10%程度の膨張、収縮を起こすので、密閉されたすき間に電解液が徐々に浸透し、充放電反応が生じるようになるからであるが、それでも高々理論容量の50%程度しか充放電できない。

【0012】そこで、本発明者は、そのような鱗片状黒鉛化カーボンに球状のカーボンを混合することによって、そのような電解液の通路となるすき間が密閉されるのが防止され、電解液が負極内部まですみやかに浸透して、負極内部のカーボン粒子まで十分に充放電に寄与できるようになることを見出し、本発明を完成したのである。

【0013】すなわち、鱗片状黒鉛化カーボンだけであれば、圧縮によって重なるところを、その間に球状のカーボン粒子が存在することによって、電解液が浸透できる程度のすき間を確保できるようにしたのである。

【0014】上記の球状カーボンとしては、カーボンマイクロビーズを2500℃以上で熱処理した黒鉛化カーボンでもよいし、また低結晶カーボンでもよい。そして、上記球状カーボンの粒子形状はアスペクト比が1以上2以下のものであることが必要であり、アスペクト比が2より大きくなると、鱗片状カーボンと同様の挙動を示すようになるので好ましくない。なお、本発明においては、球状カーボンのアスペクト比を1以上としているのは、アスペクト比が1より小さいものは存在しないからである。

【0015】また、球状カーボンの粒子サイズは、鱗片状黒鉛化カーボンと同程度のサイズでもよく、また1/10程度の小さいものでもよいが、すき間を効率よく確保するためにはなるべく小さい方が好ましく、鱗片状黒鉛化カーボンの粒径にもよるが、平均粒径で1~15 μ m程度のものが好ましい。すなわち、上記範囲内では所望とする充放電特性の十分な向上が得られるが、球状カーボンの粒子サイズが大きくなると、その混合量を多くしないと、すき間を十分に確保することがむづかしくなり、その球状カーボンの増量によって、放電容量が小さくなったり、コストが高くなる場合が生じるためである。

【0016】鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとの混合比は、特に限定されるものではなく種々の範囲を採用することができるが、通常、70:30~95:5、特に85:15~95:05が好ましい。鱗片状黒鉛化カーボンの量が上記範囲より多い場合は、球状カーボンによる効果が充分に発現しなくなって、充放電特性の十分な向上が得られなくなるおそれがあり、また、鱗片状黒鉛化カーボンの量が上記範囲より少ない場合は、放電容量が低下するおそれがある。

【0017】ここで、本発明において用いる鱗片状黒鉛化カーボンについても詳しく説明すると、この鱗片状黒鉛化カーボンはアスペクト比が3以上のものである。つまり、アスペクト比が3以上の鱗片状黒鉛化カーボンであれば、低価格のカーボンを得る可能性があるが、アスペクト比が3より小さい場合は、価格面で有利性を持つカーボンが得られにくくなるおそれがあるからである。

【0018】また、本発明において用いる鱗片状黒鉛化カーボンは、層間距離 d_{002} が3.37Å以上で、c軸方向の結晶子サイズ L_c が400Å以上のものであることが好ましい。すなわち、カーボンの層間距離 d_{002} が3.37Å以上になると、結晶性の向上が顕著になり、それによって、カーボンの層間へのリチウムイオンのインターカレーション量が増加し、理想的な C_{Li} の状態に近付くことができ、充放電容量が大きくなる可能性が生じ、また、カーボンのc軸方向の結晶子サイズ L_c が400Å以上になると、カーボンの層間へのリチウムのインターカレーション量の増加が助長されて、充放電容量が大きくなる可能性が生じる。そして、層間距離に関しては、自然界の限界の層間距離 d_{002} が3.35Åのものまで使用可能であり、また、c軸方向の結晶子サイズ L_c に関し2000Å程度のものまで好適に使用することができる。

【0019】本発明において、正極活物質としては、たとえばリチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物（これらは、通常、それぞれ、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCoO_2$ などで表すが、これらの Li と Ni の比、 Li と Mn の比、 Li と Co の比は化学量論組成からずれている場合が多い）などのリチウム含有遷移金属カルコゲナイドが単独でまたは2種以上の混合物として用いられる。ただし、正極活物質が上記化合物として存在するのは、電池が放電状態にある時であり、電池が充放電状態にある時はリチウムを放出した状態で存在する。

【0020】そして、正極は、上記正極活物質に、必要に応じて、たとえばりん（鱗）状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、たとえばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエンターポリマーなどのバインダーを加えて調製した正極合剤を加圧成形するか、あるいはさらに溶媒を加えてペースト状にし、それをたとえば金属箔（たとえば、アルミニウム箔、チタン箔、白金箔など）などからなる集電体上に塗布、乾燥する工程を経て作製される。ただし、正極の作製方法は上記例示のものに限定されることはない。

【0021】負極は、上記特定のカーボンの混合物からなる負極活物質（ただし、負極活物質がカーボンそのものとして存在するのは、電池が放電状態にある時であり、電池が充電状態にある時にはカーボンの層間にリチウムイオンがインターカレートした状態になる）に、必

要に応じて、たとえばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジェンターポリマーなどのバインダーを適宜加え、混合して調製した負極合剤を加圧成形するか、あるいは、さらに溶媒を加えてペースト状にし、そのペーストをたとえば金属箔（たとえば、銅箔、ニッケル箔など）などからなる集電体上に塗布、乾燥する工程を経て作製される。ただし、負極の作製方法も上記例示のものに限定されることはない。

【0022】有機電解液（以下、電池を表す場合を除き、簡略化して「電解液」という）としては、たとえば1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの単独または2種以上の混合溶媒に、たとえばLiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiC₆F₁₃SO₃、LiPF₆、LiBF₄などの電解質を単独でまたは2種以上を溶解させたものが用いられる。

【0023】

【発明の実施の形態】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0024】実施例1

鱗片状黒鉛化カーボンとして、コークスを3000℃で熱処理して得たバルクカーボンを粉砕して、平均粒径が10μmで、アスペクト比が6の鱗片状粉末を得た。この鱗片状黒鉛化カーボンは、層間距離d₀₀₁が3.36Åで、c軸方向の結晶子サイズL_cが853Åであった。また、球状カーボンとしては、カーボンマイクロビーズを3000℃で熱処理して得た平均粒径10μmで、アスペクト比1.1の黒鉛化カーボンを用意した。

【0025】これらの鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとを重量比60:40で混合し、得られたカーボン混合物90重量部に対して、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン10重量部、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン150重量部を配合して、カーボンペーストを調製し、そのカーボンペーストを集電体としての厚さ20μmの銅箔上に塗布し、乾燥した後、カレンダーロールでプレスして、負極として用いるカーボン電極を作製した。なお、上記カーボンペーストの調製にあたっては、あらかじめポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた。また、上記のようにして得られた合剤層（集電体としての銅箔上に形成されたカーボンとバインダーとの合剤の層）との密度は1.64g/ccであった。

【0026】一方、正極は次のようにして作製した。すなわち、正極活物質としては、リチウムニッケル酸化物（通常、LiNiO₂として表すが、LiとNiの比は

化学量論組成から若干ずれている）を用い、このリチウムニッケル酸化物とりん状黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを下記の割合で含む正極形成用の活物質含有ペーストを調製した。

【0027】

リチウムニッケル酸化物	91重量部
りん状黒鉛	6重量部
ポリフッ化ビニリデン	3重量部

【0028】上記の正極形成用の活物質含有ペーストの調製は、ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-メチルピロリドンにあらかじめ溶解し、それにリチウムニッケル酸化物とりん状黒鉛を加えて混合し、さらにN-メチルピロリドンを加えて混合することによって行った。

【0029】得られた正極形成用の活物質含有ペーストを厚さ20μmのアルミニウム箔上にアプリケーターを用いて塗布し、その後、乾燥した後、カレンダーロールでプレスして、正極を作製した。

【0030】そして、電解液としては、エチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解させたものを用い、図1に示す構造で、外径20mm、高さ5mmのボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0031】図1において、1は上記の正極であり、2は上記の負極である。3は微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータで、4はポリプロピレン不織布からなる電解液吸収体である。5はステンレス鋼製の正極缶であり、6はアルミニウム箔からなる正極集電体で、7はステンレス鋼製で表面にニッケルメッキを施した負極缶である。8は銅箔からなる負極集電体であり、9はポリプロピレン製の環状ガasketであって、この電池にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解した電解液が注入されている。

【0032】実施例2

鱗片状黒鉛化カーボンとしては実施例1と同様のものを用い、球状カーボンとしては、カーボンマイクロビーズを3000℃で熱処理して得た平均粒径2μmで、アスペクト比1.1の黒鉛化カーボンを用い、かつ鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとの混合比を重量比で90:10にした以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0033】実施例3

鱗片状黒鉛化カーボンとしては実施例1と同様のものを用い、球状カーボンとしては、コークスを1000℃で熱処理して得た平均粒径10μmで、アスペクト比1.1の黒鉛化カーボンを用い、かつ鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとの混合比を重量比で70:30とした以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0034】実施例4

鱗片状黒鉛化カーボンとしては、コークスを2500℃で熱処理したものを粉碎して、平均粒径12μmで、アスペクト比が3の鱗片状粉末を得た。この鱗片状黒鉛化カーボンは、層間距離 d_{002} が3.38Åで、c軸方向の結晶子サイズ L_c が530Åであった。球状カーボンとしては、コークスを1000℃で熱処理して得た平均粒径1μmで、アスペクト比1.1の低結晶カーボンを用意した。これらの鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンを用いたことと、両者の混合比を重量比で90:10にした以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0035】実施例5

鱗片状黒鉛化カーボンとしては実施例1と同様のものを用い、球状カーボンとしては、コークスを1800℃で熱処理して得た平均粒径3μmで、アスペクト比1.9の乱層カーボンを用い、かつ鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとの混合比を重量比で80:20にした以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0036】実施例6

鱗片状黒鉛化カーボンとしては実施例1と同様のものを用い、球状カーボンとしては、フェノール樹脂を1200℃で熱処理して得た平均粒径7μmで、アスペクト比1.5の低結晶カーボンを用い、かつ鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとの混合比を重量比で90:10と*

した以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0037】比較例1

球状カーボンを用いず、そのぶん鱗片状黒鉛化カーボンを増量した以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0038】比較例2

球状カーボンとして、コークスを2600℃で熱処理して得た平均粒径2μmで、アスペクト比2.7の黒鉛化カーボンを用い、かつ鱗片状黒鉛化カーボンと球状カーボンとの混合比を重量比90:10にした以外は、実施例1と同様にしてボタン形有機電解液二次電池を作製した。

【0039】上記のようにして作製した実施例1～6および比較例1～2の電池について、20℃、0.5mA/cm²で充放電させた場合の最高放電容量、上記最高放電容量に達するまでに必要なサイクル数、2mA/cm²で充電し、0.5mA/cm²で放電させた場合の放電容量の最高放電容量に対する比率、0.5mA/cm²で充電し、2mA/cm²で放電させた場合の放電容量の最高放電容量に対する比率を調べた。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
最高放電容量 (mAh/g)	336	362	329	357	342	338	186	221
最高放電容量に達する サイクル数	2	2	2	2	2	2	9	7
2mA/cm ² 充電 での放電容量の最高 放電容量に対する比 率 (%)	51	58	52	58	59	54	18	21
2mA/cm ² 放電 での放電容量の最高 放電容量に対する比 率 (%)	89	95	87	94	92	91	61	63

【0041】表1に示すように、実施例1～6は、比較例1～2に比べて、放電容量が高く、また、高電流密度での充放電での放電容量も高く、最高放電容量にも少ないサイクル数で到達することができた。すなわち、本発

明の実施例1～6の電池は、高電流密度での充放電においても充放電特性が優れており、また、その結果から、負荷特性も優れていることが明らかにされていた。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、鱗片状黒鉛化カーボンに球状カーボンを混合して負極活物質として用いることにより、高電流密度での充放電においても、充放電特性が優れていて、負荷特性においても優れた有機電解液二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る有機電解液二次電池の一例を示す*

* 断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液吸収体

【図 1】

